

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Sara Štefančić

**UTJECAJ PREŠANJA I EKSTRAKTA KADULJE, RUŽMARINA, ZELENOG
ČAJA NA ISKORIŠTENJE I OKSIDACIJSKU STABILNOST
LJEŠNJAKOVOG ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti
Tema rada je prihvaćena na IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./18. održanoj 29. lipnja 2018
Mentor: prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*
Pomoć pri izradi: *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

UTJECAJ PREŠANJA I EKSTRAKTA KADULJE, RUŽMARINA, ZELENOG ČAJA NA ISKORIŠTENJE I OKSIDACIJSKU STABILNOST LJEŠNJAKOVOG ULJA

Sara Štefančić, 438-DI

Sažetak: Iz porodice *Betulaceae* dolazi drvo *Corylus avellana* L. koje daje plodove lješnjaka sa visokim udjelom ulja. Lješnjakovo ulje je zlatno-žute boje sa visokim udjelom oleinske kiseline te se svrstava u ulja oleinskog tipa. Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara (veličine otvora glave preše, frekvencije elektromotora, temperature glave preše) na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Hladno prešanom ulju ispitana je oksidacijska stabilnost primjenom testa održivosti na 98 °C. Utjecaj dodatka prirodnih antioksidansa na stabilnost lješnjakovog ulja proveden je sa ekstraktom kadulje, ekstraktom ružmarina i ekstraktom zelenog čaja. Rezultati istraživanja pokazali su da je najbolje iskorištenje ulja postignuto primjenom sljedećih procesnih parametara: otvor glave preše 8 mm, frekvencija elektromotora 27 Hz te temperatura 110 °C. Primjenom navedenih procesnih parametara dobiveno je 390 mL hladno prešanog lješnjakovog ulja. Najbolje antioksidacijsko djelovanje imala je mješavina prirodnih antioksidansa 0,1 % ekstrakta ružmarina s 0,1 % ekstrakta zelenog čaja. Neznatno manje antioksidacijsko djelovanje je pokazala i mješavina 0,1 % ekstrakta kadulje i 0,1 % ekstrakta zelenog čaja.

Ključne riječi: lješnjak, prešanje, lješnjakovo ulje, oksidacijska stabilnost, prirodni antioksidansi

Rad sadrži: 56 stranica
18 slika
11 tablica
0 priloga
35 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1. prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i>	predsjednik
2. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i>	član-mentor
3. doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i>	član
4. izv. prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i>	zamjena člana

Datum obrane: 11. srpnja 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. IX held on June 29, 2018.

Mentor: *Tihomir Moslavac*, PhD, full prof.

Technical assistance: *Daniela Paulik*, technical associate

THE INFLUENCE OF PRESSING AND THE EXTRACTS OF SAGE, ROSEMARY, GREEN TEA ON THE YIELD AND OXIDATIVE STABILITY OF HAZELNUT OIL

Sara Štefančić, 438-DI

Summary: *Corylus avellana* L. is the tree which comes from *Betulaceae* family and produces hazelnuts which are enriched with oil. Hazelnut oil has yellow colour with shades of gold colour. This oil is enriched with oleic acid and because of that this oil is part of the oleic type of oil.

The purpose of this graduate thesis was to analyze the effect of processing parameters (nozzle size, electromotor frequency, temperature of the head of the press) on the amount of produced oil during the process of pressing. The oxidative stability was monitored using the test of sustainability on 98°C. The influence of nature antioxidants on oxidative stability of hazelnut oil was done with extract of sage, extract of rosemary and extract of green tea. The results showed that the most amount of oil is produced using following parameters: nozzle size 8 mm, electromotor frequency 27 Hz, temperature 110°C. 390 mL of cold pressed oil was produced using these parameters. Combination of natural antioxidants 0,1% rosemary extract with 0,1% green tea extract had the best antioxidative effect. Combination of 0,1% sage extract with 0,1% green tea extract had similar antioxidative effect.

Key words: hazelnut, pressing, hazelnut oil, oxidative stability, nature antioxidants

Thesis contains: 56 pages
18 figures
11 tables
0 supplements
35 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Vedran Slačanac</i> , PhD, full prof. | chair person |
| 2. <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, full prof. | supervisor |
| 3. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, assistant prof. | member |
| 4. <i>Stela Jokić</i> , PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: July 11, 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology
Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Veliko hvala prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na mentorstvu u ovom diplomskom radu.
Hvala na svim savjetima te izdvojenom trudu i vremenu.

Također, hvala tehničarki Danieli Paulik koja je svojim znanjem i strpljenjem uvelike pomogla tijekom provođenja eksperimentalnog dijela.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji, osobito roditeljima koji su mi omogućili studiranje u ovom gradu te koji su bili uz mene tijekom cijelog mog školovanja.

Hvala svima koji su bili uz mene u lijepim i teškim trenucima tijekom ovog perioda života.

SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO.....	4
2.1.	MASTI I ULJA.....	5
2.1.1.	Glicerol	6
2.1.2.	Masne kiseline.....	7
2.1.3.	Negliceridni sastojci.....	13
2.2.	SIROVINA ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA.....	13
2.3.	LJEŠNJAK.....	13
2.4.	LJEŠNJAKOVO ULJE.....	14
2.5.	PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA	15
2.5.1.	Čišćenje sjemenki uljarica	16
2.5.2.	Sušenje sjemenki uljarica	16
2.5.3.	Ljuštenje sjemenki uljarica	16
2.5.4.	Mljevenje sjemenki uljarica.....	17
2.5.5.	Kondicioniranje	17
2.5.6.	Prešanje.....	18
2.5.7.	Sedimentacija i filtracija	19
2.6.	OKSIDACIJSKA STABILNOST	19
2.6.1.	Metode za određivanje oksidacijske stabilnosti	20
2.6.2.	Antioksidansi	21
2.6.3.	Sinergisti.....	22
2.7.	METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA.....	22
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1.	ZADATAK	25
3.2.	MATERIJALI I METODE.....	25
3.2.1.	Materijali	25
3.2.1.1.	Lješnjak.....	25
3.2.1.2.	Antioksidansi	26
3.2.2.	Metode rada.....	27
3.2.2.1.	Proizvodnja ulja primjenom laboratorijske kontinuirane pužne preše	27
3.2.2.2.	Određivanje parametara kvalitete jezgre lješnjaka.....	29
3.2.2.3.	Određivanje parametara kvalitete ulja	31
3.2.2.4.	Ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja.....	34
4.	REZULTATI	36
4.1.	PARAMETRI KVALITETE JEZGRE LJEŠNJAKA.....	37
4.2.	UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA ISKORIŠTENJE ULJA TIJEKOM PREŠANJA	37
4.3.	PARAMETRI KVALITETE HLADNO PREŠANOG LJEŠNJAKOVOG ULJA	39
4.4.	TEST ODRŽIVOSTI NA 98 °C	40
5.	RASPRAVA	45
6.	ZAKLJUČCI	50
7.	LITERATURA.....	53

Popis oznaka, kratica i simbola

O ₂	molekula kisika
-OH	hidroksilna skupina
OOO	triglicerid
OOL	triglicerid
POO	triglicerid
SOO	triglicerid
OLL	triglicerid
Pbr	peroksidni broj
BHA	butilhidroksianisol
BHT	butilhidroksitoluen
OPG	obiteljsko poljoprivredno gospodarstvo
EGG	epigalokatehin
SMK	slobodne masne kiseline
NN	netopljive nečistoće
M	molarna masa

1. UVOD

Ulja, zajedno s mastima, pripadaju grupi u vodi netopljivih tvari koje mogu biti biljnog i životinjskog podrijetla. To su trigliceridi koji se sastoje od trovalentnog alkohola glicerola i masnih kiselina, a koji u svom sastavu sadrže i male količine negliceridnih sastojaka (1-2 %) (Moslavac, 2013.)

Danas postoje dva načina proizvodnje ulja, fizikalni i kemijski. Kemijski postupak uključuje primjenu organskih otapala pri čemu dolazi do ekstrakcije ulja. Ekstrakcija se temelji na kemijskim karakteristikama topljive tvari i otapala. Kako ovaj postupak uključuje primjenu organskih otapala, nastaje ulje slabije kvalitete koje se nakon proizvodnje nužno prosljeđuje na proces rafinacije. S druge strane je fizikalni postupak dobivanja ulja, primjenom hidrauličkih i pužnih preša. Primjenom navedenog postupka dobije se ulje sa očuvanim bioaktivnim sastojcima kao što su esencijalne masne kiseline, fenoli, flavonoidi te tokoferoli i dr. (Jokić i sur., 2016.).

Hladno prešanje je postupak proizvodnje jestivih ulja primjenom fizikalnih metoda. Postupak se temelji na primjeni mehaničke sile tijekom kojeg dolazi do izdvajanja ulja iz sjemena uljarice (Moslavac, 2013.). Sirovo ulje koje se dobije tijekom prešanja prolazi postupak sedimentacije i filtracije te se kao finalni proizvod dobije hladno prešano ulje.

Dobiveno jestivo ulje potrebno je skladištiti u adekvatnim uvjetima i odgovarajućoj ambalaži kako bi se spriječilo odvijanje nepoželjnih oksidacijskih procesa koji, u konačnici, dovode do razvoja nepoželjnog okusa i mirisa ulja. Oksidacijska stabilnost ulja predstavlja vrijeme tijekom kojeg se ulje može čuvati kako ne bi došlo do bitnih promjena kvalitete. Kako bi se ovaj parametar odredio koriste se metode koje se temelje na ubrzanoj oksidaciji ulja primjenom nekih od čimbenika koji utječu na intenziviranje ovog procesa. Metode koje se koriste su Schaal Oven test, AOM test, test održivosti na 98 °C, Rancimat test, metoda apsorpcije O₂ te test na bazi fluorescentnog svjetla (Dimić, 2000.).

Tvari koje se dodaju u svrhu usporavanja autooksidacije, a u malim količinama, zovu se antioksidansi. Razlikujemo dvije vrste antioksidansa, prirodni i sintetski. Kako bi se produžilo djelovanje antioksidansa koriste se tvari koje nemaju antioksidacijsko djelovanje, a zovu se sinergisti.

Cilj ovog rada bio je proizvesti hladno prešano lješnjakovo ulje primjenom kontinuirane pužne preše. Tijekom proizvodnje promatran je utjecaj procesnih parametara na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Proizvedenom hladno prešanom ulju ispitana je oksidacijska stabilnost primjenom testa održivosti na 98 °C. Oksidacijska stabilnost ispitana je na uzorcima ulja bez dodatka antioksidansa te na ulju s dodatkom prirodnih antioksidanasa. Korišteni antioksidansi su: ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje te ekstrakt zelenog čaja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. MASTI I ULJA

Masti i ulja su tvari koje se iz stanica i tkiva mogu ekstrahirati pomoću nepolarnih otapala (Pine, 1994.). Odnosno, to su tvari koje su netopljive u vodi. Predstavljaju glavna skladišta energije iz razloga što nastaju od suviška ugljikohidrata u živim organizmima. Ulja od masti razlikujemo prema agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi što je ujedno povezano i sa udjelom zasićenih, odnosno nezasićenih masnih kiselina. Kako ulja u svom sastavu imaju veći udio nezasićenih masnih kiselina pri sobnoj temperaturi su u tekućem agregatnom stanju. S druge strane, masti su bogatije zasićenim masnim kiselinama te su pri sobnoj temperaturi krutine. Unatoč navedenom, treba naglasiti da i masti u svom sastavu imaju nezasićene masne kiseline, odnosno da ulja u svom sastavu imaju zasićene masne kiseline (Mandić, 2007.).

Masti i ulja pripadaju skupini lipida, a građeni su od trovalentnog alkohola glicerola, masnih kiselina i negliceridnih sastojaka (Moslavac, 2013.). Osim navedene podjele temeljene na razlici u agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi, lipidi se mogu podijeliti u još nekoliko skupina.

Podjela lipida prema sastavu:

- a) jednostavni lipidi: masti i voskovi;
- b) složeni lipidi: fosfolipidi, glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi;
- c) derivati lipida: masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, steroli i dr.

Podjela lipida prema podrijetlu:

- a) biljni (vegetabilni);
- b) životinjski (animalni) (Sadadinović, 2008.).

Iz sjemenke ili plodova biljaka proizvode se jestiva ulja. U njihovom se sastavu nalaze masne kiseline, ali i neznatne količine drugih sastojaka kao što su fosfolipidi, voskovi, neosapunjive tvari, monogliceridi, digliceridi te slobodne masne kiseline (NN 41/12).

Neosapunjive tvari

Neosapunjive tvari su svi sastojci ulja i masti koji nisu trigliceridi masnih kiselina. Neki od spojeva koji pripadaju ovoj skupini su cerebrozidi, lipoproteini, fosfatidi, sulfolipidi, steroli, ugljikovodici, vitamini A, D, E i K (Rac, 1964.).

Fosfolipidi

Fosfolipidi predstavljaju mješovite estere glicerola u čijem sastavu je jedna hidroksilna skupina glicerola esterificirana s fosfornom kiselinom (Pine, 1994.). Zbog posjedovanja hidrofilne i hidrofobne skupine, to su površinski aktivne tvari koje služe kao dobri emulgatori u prehrambenoj industriji. Uobičajeni su sastojci biljnih i životinjskih ulja i masti, a u biljnim uljima su najzastupljeniji lecitin, kefalin te inozitol (Sadadinović, 2008.).

Voskovi

Voskovi su esteri masnih kiselina dugog lanca te dugolančanih alkohola (Pine, 1994.). Kako dovode do zamućenja biljnih ulja, ovi negliceridni sastojci su izrazito nepoželjni u ulju. Zbog taloženja pri temperaturama nižima od 15 °C uklanjaju se iz ulja kristalizacijom pri nižim temperaturama. U industriji se ovaj postupak naziva vinterizacija.

Monogliceridi i digliceridi

Monogliceridi i digliceridi su spojevi kod kojih su jedna ili dvije masne kiseline vezane na molekulu glicerola, dok su pri tome jedna ili dvije hidroksilne skupine (-OH) slobodne. U prirodi se pojavljuju u malim količinama uz trigliceride (Rac, 1964.).

Slobodne masne kiseline

Slobodne masne kiseline su masne kiseline koje nastaju razgradnjom molekule triglicerida. To su masne kiseline koje nisu vezane niti za jednu od molekula (fosfolipidi, glikolipidi...). U biljnim uljima i animalnim mastima povećavaju kiselost.

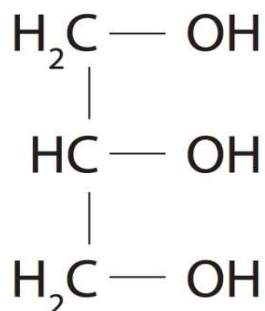
2.1.1. Glicerol

Glicerol je široko rasprostranjen šećerni alkohol, bezbojna, kristalno bistra viskozna tekućina. U sastavu neutralnih lipida zauzima 4-16 % mase. Za razliku od masnih kiselina, topljiv je u vodi i alkoholu. Zbog hidrofilnosti glicerola i lipofilnosti masnih kiselina,

monogliceridi i digliceridi posjeduju emulgatorska svojstva (Wang i sur., 2001.; Kirk i Othmer, 1967.; Rac, 1964.).

U sastavu ima tri hidroksilne (-OH) skupine (**Slika 1**). Na glicerol u mastima i uljima mogu biti vezane tri iste masne kiseline pri čemu nastaju jednostavni trigliceridi. Isto tako, mogu biti vezane i tri različite masne kiseline što predstavlja mješovite trigliceride. Nalazi se u sastavu monoglicerida i diglicerida gdje su na glicerol vezane jedna ili dvije masne kiseline dok su jedna ili dvije hidroksilne skupine ostale slobodne. Kada je riječ o prirodnim mastima i uljima, to su smjese estera glicerola u čijem su sastavu pretežno zastupljene jedna ili dvije masne kiseline (Pine, 1994.).

Glicerol se danas primjenjuje na više područja. Proizvodnja plastičnih masa, emulgatora, nitroglicerina, kao sredstvo za smrzavanje u vodenim otopinama samo su neke od upotreba glicerola današnjice (Rac, 1964.).



Slika 1 Strukturna formula glicerola (web 1)

2.1.2. Masne kiseline

Masne kiseline su uglavnom nerazgranate molekule koje mogu sadržavati 14-22 ugljikova atoma (Pine, 1994.). U molekuli triglicerida čine reaktivni dio molekule. Poznavanjem kemijskih i fizikalnih svojstava masnih kiselina poznaju se i svojstva triglicerida. Opća formula masnih kiselina je R-COOH pri čemu je R ugljikovodikov lanac, a COOH karboksilna grupa.

Ovisno o broju ugljikovih atoma u molekuli, zasićenosti ili nezasićenosti ugljikovog atoma te položaju i broju dvostrukih veza, masne kiseline se mogu podijeliti u nekoliko

skupina (Sadadinović, 2008.). Prema broju ugljikovih atoma masne kiseline dijelimo na kiseline:

- a) kratkog lanca (do 8 ugljikovih atoma);
- b) srednjeg lanca (od 8 do 12 ugljikovih atoma);
- c) dugog lanca (preko 12 ugljikovih atoma) (Swern, 1972.);

a prema stupnju nezasićenosti masne kiseline se dijele na:

- a) zasićene masne kiseline;
- b) nezasićene masne kiseline.

Zasićene masne kiseline

Zasićene masne kiseline su masne kiseline koje u svom sastavu ne sadrže dvostruke veze. Odnosno, veze prisutne u njihovom sastavu su jednostruke. Zastupljene su u većem udjelu u mastima. Imaju oblik ravnog štapića te se iz tog razloga mogu gusto slagati. Rezultat gustog slaganja je čvrsto agregatno stanje masti pri sobnoj temperaturi.

Zasićene masne kiseline sa 4-22 ugljikova atoma u svom sastavu su najčešće zastupljene u prirodnim uljima i mastima. S druge strane, one sa većim brojem ugljikovih atoma (24-26) su prisutne u voskovima.

U **Tablici 1** navedene su važnije zasićene masne kiseline. Od najzastupljenijih zasićenih masnih kiselina u mastima i uljima ističu se laurinska, stearinska, palmitinska i miristinska. One sa neparnim brojem ugljikovih atoma su prisutne u tragovima (Sadadinović, 2008.).

Opća formula zasićenih masnih kiselina: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

Tablica 1 Važnije zasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

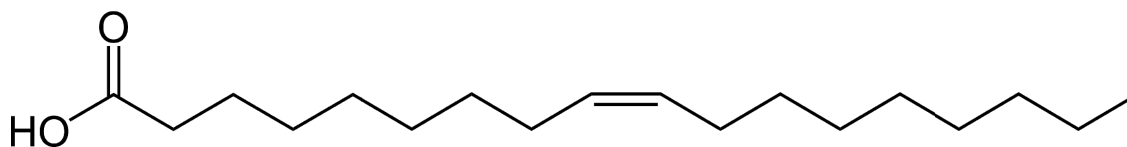
Nazivi	Broj C atoma	Formula	Mol. težina	Talište °C	Nalazište
Maslačna (n-butanska)	4	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	88,10	-7,9	Maslac
Kaprnska (n-heksanska)	6	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$	116,15	-3,4	Maslac, masti kokosa, babasu, palme i sl.
Kaprilna (n-oktanska)	8	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$	144,21	16,7	Maslac, masti kokosa, palmi i sjemenja uljarica
Kaprinska (n-dekanska)	10	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$	172,26	31,6	Maslac, masti kokosa i kitova
Laurinska (n-dodekanska)	12	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$	200,31	44,2	Sjemenske masti iz porodica lovora i palme, mliječne masti
Miristinska (n-tetradekanska)	14	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{COOH}$	228,36	53,9	Većina životinjskih i biljnih masti
Palmitinska (n-heksadekanska)	16	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{COOH}$	246,42	63,1	Praktički sve životinjske i biljne masti
Stearinska (n-oktadekanska)	18	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$	284,47	69,6	Svagdje gdje je prisutna palmitinska kiselina
Arahinska (n-eikosanska)	20	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{COOH}$	312,52	75,3	Arašidovo i riblja ulja
Behenska (n-dokosanska)	22	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{COOH}$	340,57	79,9	Arašidovo, repičino, gorušičino ulje
Lignocerinska (n-tetrakonsanska)	24	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{22} \cdot \text{COOH}$	368,62	84,2	Arašidovo ulje, u malim količinama u životinjskim mastima

Nezasićene masne kiseline

Nezasićene masne kiseline su masne kiseline koje u svom sastavu posjeduju jednu ili više dvostrukih veza. Zastupljene su u većem udjelu u uljima u odnosu na masti, pri čemu su one sa osamnaest ugljikovih atoma i jednom, dvije ili tri dvostruke veze najzastupljenije u prirodnim uljima i mastima.

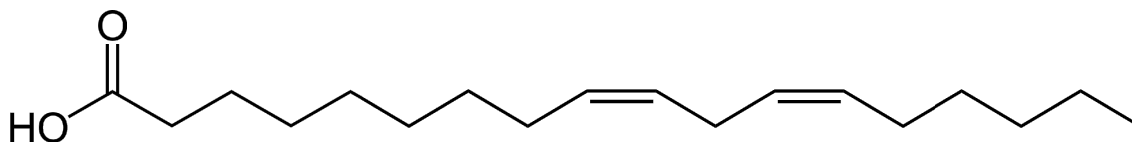
Nezasićene masne kiseline mogu se podijeliti u nekoliko skupina. Jedna od podjela je ona na temelju broja dvostrukih veza. Mononezasićene masne kiseline su one koje u svom sastavu imaju jednu dvostruku vezu i kao takve su manje reaktivne u odnosu na polinezasićene koje sadrže veći broj dvostrukih veza (Rac, 1964.; Rade i Škevin, 2004.).

Zbog prisustva jedne dvostruke veze, mononezasićene masne kiseline imaju niže talište u odnosu na zasićene masne kiseline sa jednakim brojem ugljikovih atoma u lancu. Iz tog razloga su gliceridi mononezasićenih masnih kiselina u tekućem agregatnom stanju (Rac, 1964.). Najpoznatija mononezasićena kiselina je oleinska (**Slika 2**).

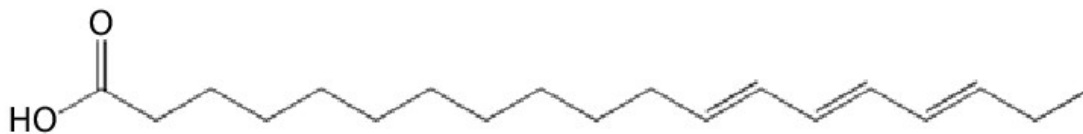


Slika 2 Strukturna formula oleinske masne kiseline (web 2)

S porastom broja dvostrukih veza dolazi i do povećanja reaktivnosti nezasićenih masnih kiselina. Polinezasićene masne kiseline su one koje imaju izraženiji značaj u ljudskoj prehrani te ishrani stoke. Od polinezasićenih masnih kiselina ističu se linolna i linolenska (**Slika 3 i 4**) (Rac, 1964., Sadadinović, 2008.).



Slika 3 Strukturna formula linolne masne kiseline (web 3)



Slika 4 Strukturna formula linolenske masne kiseline (Baishya i sur., 2017.)

U **Tablicama 2 i 3** nabrojane su značajnije mononezasićene i polinezasićene masne kiseline.

Ovisno o položaju atoma vodika, nezasićene masne kiseline se mogu pojaviti u dva geometrijski izomerna oblika. Kod *cis* geometrijskog izomernog oblika atomi vodika se nalaze na istoj strani dvostruke veze. S druge strane, *trans* oblik predstavlja onaj gdje su atomi vodika smješteni na suprotnim stranama dvostruke veze. Kako bi se pravilno provodio postupak hidrogenacije te da bi imali uvid u kvalitetu masti, potrebno je odrediti udio *trans* masnih kiselina (Sadadinović, 2008.). *Trans* oblik je onaj koji nastaje djelovanjem čovjeka te njegovom namjerom da prerađuje masnoće. Isto tako, *trans* izomerni geometrijski oblik može nastati i tijekom procesa dezodorizacije. U prirodi se nezasićene masne kiseline pojavljuju u *cis* obliku. *Cis* i *trans* oblik imaju isti kemijski sastav, ali različita fizikalna svojstva. Za razliku od *cis* izomera, masne kiseline sa *trans* izomernim oblikom imaju manju reaktivnost.

Nezasićene masne kiseline mogu sadržavati izolirane ili konjugirane dvostruke veze. Konjugirane dvostruke veze su one koje nastaju tijekom procesa hidrogenacije, rafinacije ili zagrijavanja ulja. Kod ovog oblika dvostruke veze se nalaze u susjednom položaju. U prirodnim uljima i mastima rijetko su prisutne konjugirane masne kiseline. Izolirane dvostruke veze su one koje su međusobno odijeljene jednom ili više metilenskih skupina (Sadadinović, 2008).

Tablica 2 Važnije mononezasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Formula	Nalazište
Oleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	sva ulja i masti
Palmitoleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	prirodne masti
Vakceinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	maslac i loj
Gadoleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ulje repice, gorušice i riblja ulja
Petroselinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	ulje peršina
Eruka kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	ulje krstašica (repica, gorušica)

Tablica 3 Važnije polinezasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Formula	Nalazište
Linolna kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	sva ulja i masti (0,5-81 %), veći broj jestivih biljnih ulja (40-60%)
Linolenska kiselina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ulja visokog jednog broja (>150), tzv. sušiva ulja
Klupanodonska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOH}$	riblja ulja

2.1.3. Negliceridni sastojci

Negliceridni sastojci su spojevi koji se pojavljuju u uljima i mastima u malim koncentracijama, oko 1-2 %. Ovoj skupini spojeva pripadaju: karotenoidi, tokoferoli, liposolubilni vitamini, steroli, fosfolipidi, pigmenti, voskovi, glikozidi, ugljikovodici, masni alkoholi, aldehidi, ketoni te tragovi metala. Tokoferoli, steroli te fosfolipidi su sastojci iz ove skupine koji su prisutni u svim uljima i mastima. Ostali sastojci mogu biti poželjni u sastavu kao što su to liposolubilni vitamini i karoteni. S druge strane, tragovi metala i voskovi su sastojci čije je prisustvo izrazito nepoželjno u ulju.

2.2. SIROVINA ZA PROIZVODNJU ULJA

Preko 60 % masti i ulja se proizvodi iz biljnih sirovina. Ulje u biljci služi kao rezervna tvar za njezin razvoj. Biljke koje u sebi sadrže ulje, bilo u plodu ili sjemenu, nazivamo uljaricama. Ovisno o području i uvjetima uzgoja, svaka uljarica ima svoja specifična svojstva.

Za proizvodnju se mogu koristiti različiti dijelovi biljke:

- a) plod (maslina, palma);
- b) dijelovi ploda (kopra);
- c) sjemenke sa ljuskom ploda (mahuna soje, arašida i sl.);
- d) sjeme na samoj jezgri (suncokret, sjeme bundeve);
- e) klice (kukuruzna, pšenična i dr.) (Rac 1964.; Sadadinović, 2008.).

2.3. LJEŠNJAK

Corylus avellana L. je drvo europskog lješnjaka koje daje plodove s visokim udjelom ulja, a pripada porodici *Betulaceae*. Ljuska ploda se uklanja mehanički te se može koristiti u svrhu proizvodnje drvenog ugljena, furfurala i za bojenje vina. Berba ploda se provodi ručno. Zbog svoje visoke nutritivne vrijednosti smatra se mogućim sastojkom u zdravoj prehrani. U **Tablici 4** prikazan je kemijski sastav lješnjaka. U sastavu su više od 90 % prisutne nezasićene masne kiseline pri čemu je najzastupljenija oleinska (80 %) te linolna (6-12 %) (Jokić i sur., 2016.). Lješnjak je dobar izvor α -tokoferola koji ima antioksidacijsko djelovanje te su iz tog razloga proizvodi od lješnjaka visoke oksidacijske stabilnosti. Zbog aminokiselinskog sastava te prisutnosti komponenata kao što su β -sitosterol, vitamin E, vitamin B₆, magnezij, željezo,

bakar, selen itd., lješnjak ima pozitivan utjecaj na zdravlje organizma (Wetherilt i Pala, u tisku).

Tablica 4 Osnovni kemijski sastav lješnjaka (Jokić i sur., 2016.)

Komponenta	Udio (%)
Ulje	65
Proteini	14
Ugljikohidrati	16

2.4. LJEŠNJAKOVO ULJE

Lješnjakovo ulje je zlatnožute boje te „slatkastog“ okusa. Osim u kulinarstvu, može naći primjenu u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji (Karleskind, 1996.; Vaughan, 1977.). Zbog poprilično visokog udjela tokoferola ima posebnu nutritivnu vrijednost. Također, neki od razloga zbog kojih je u posljednje vrijeme porasla zainteresiranost potrošača za lješnjakovo ulje su ti jer ovo ulje ima pozitivan utjecaj na zdravlje, karakterističnu primamljivu aromu te visoku oksidacijsku stabilnost (Yılmaz i Öğütcü, 2014.).

Zemlje u kojima prevladava visoko razvijena proizvodnja lješnjaka ovo ulje koriste kao rafinirano lješnjakovo ulje. S druge strane, zemlje koje uvoze lješnjakovo ulje koriste ga kao nerafinirano začinsko ulje (Dimić, 2005.).

Alasalvar i sur. su 2006. i 2010. godine proveli istraživanje na temu sastava masnih kiselina lješnjakovog ulja. Ustanovili su da su oko 7,79 % prisutne zasićene masne kiseline, 83,24 % mononezasićene masne kiseline te 8,97 % polinezasićene masne kiseline. Oleinska kiselina je ona koja prevladava u većem udjelu te se upravo iz tog razloga lješnjakovo ulje svrstava u ulja oleinskog tipa (**Tablica 5**).

Lješnjakovo ulje sadrži pet izomernih oblika triglicerida u sljedećim koncentracijama:

- a) OOO (71,31 %);
- b) OOL (12,26 %);

- c) POO (9,54 %);
- d) SOO (3,79 %);
- e) OLL (1,85%) (Alasalvar i sur., 2006., 2010.).

Tablica 5 Sastav masnih kiselina u lješnjakovom ulju (Dimić, 2005.)

Masna kiselina	Wetherilt i Pala, u tisku	Karleskind, 1996.	Propisi tehničke komisije, 1988.	Zlatanov i Antova, 1998.	Alasalvar i sur., 2006.
Palmitinska C16:0	5,9 – 7,4	5 – 9	4,5 – 7,5	8,6	5,00 – 6,62
Stearinska C18:0	2,1 – 3,6	1 – 4	1,8 – 3,2	1,8	2,08 – 3,31
Oleinska C18:1	72,3 – 80	66 – 83	77 – 84	83,2	77,77 – 86,91
Linolna C18:2	9,8 – 17,7	8 – 25	6 – 14	1,5	3,86 – 13,77

Tijekom konzumiranja veći dio tokoferola, odnosno vitamina E, koristi se kao zaštitni faktor u oksidacijskim procesima (Wetherilt i Pala, u tisku).

2.5. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA

Jestiva biljna ulja mogu se proizvesti na dva načina, primjenom fizikalnog i kemijskog postupka (Jokić i sur., 2016.). Kemijski postupak uključuje primjenu organskog otapala, a ekstrakcija se temelji na kemijskim karakteristikama topljive tvari i otapala. Tijekom ovog procesa proizvodnje dolazi do nastanka ulja koje se nužno prosljeđuje na proces rafinacije ili pročišćavanja (Teh i Birch, 2013.).

Fizikalni način proizvodnje biljnog ulja ne zahtjeva upotrebu organskog otapala čime ulje zadržava tokoferole, esencijalne masne kiseline, flavonoide, fenole i dr. Iz tog razloga ovaj postupak ima prednost u odnosu na kemijski postupak. Provodi se primjenom hidrauličkih ili kontinuiranih pužnih preša. Protiskivanjem sjemena kroz prešu dolazi do djelovanja mehaničke sile te kao rezultat nastaje sirovo ulje i pogača (Teh i Birch, 2013.).

Sirovo ulje je potrebno podvrgnuti procesima sedimentacije i filtracije kako bi se u konačnici dobilo hladno prešano ulje.

Pogača nastala tijekom proizvodnje ulja ne sadrži toksične tvari i značajan je izvor bjelanjčevina te je omogućena njezina daljnja primjena (Sadadinović, 2008.). U Turskoj npr. pogača koja se dobije tijekom proizvodnje lješnjakovog ulja melje se u brašno, primjenjuje se u konditorskoj i pekarskoj industriji, ali i kao dodatak stočnoj hrani (Vaughan, 1977.).

Postupak proizvodnje hladno prešanih ulja započinje sa tehnološkim operacijama čišćenja, sušenja, ljuštenja, mljevenja i kondicioniranja uljarica. Ove operacije nije nužno provoditi što ovisi o vrsti sirovine (Dimić, 2005.).

2.5.1. Čišćenje sjemenki uljarica

Kako bi sjemenka uljarice bila spremna za daljnju preradu potrebno je ukloniti organske i anorganske primjese postupkom čišćenja. Lišće, ljuska, dijelovi biljke i sl. su organske nečistoće, dok se u anorganske ubrajaju kamenčići, prašina, komadići metala i sl. Čišćenje se može provoditi na temelju razlike u dimenzijama, aerodinamičnim svojstvima, obliku, magnetskim svojstvima te specifičnoj težini. Uređaji koji se primjenjuju konstruirani su tako da omogućuju odjeljivanje primjesa prosijavanjem i aspiracijom dok se metalne primjese uklanjaju pomoću magnetnih separatora (Sadadinović 2008.; Dimić 2005.).

2.5.2. Sušenje sjemenki uljarica

Sušenje je važan tehnološki postupak jer omogućuje skladištenje uljarica duži vremenski period bez promjena na kvaliteti. Osim toga, nakon provedenog sušenja postupak prerade sjemena je efikasniji. Može se provoditi na nekoliko načina: kondukcijom, konvekcijom, radijacijom i strujom visoke frekvencije. Protočna sušara (kondukcija, konvekcija), sušara s rotirajućim valjkom (konvekcija), koritasta sušara (kondukcija), vakuum sušara (kondukcija) sušare su koje se primjenjuju u industriji ulja (Moslavac, 2013.).

2.5.3. Ljuštenje sjemenki uljarica

Nakon provedenih postupaka uklanjanja stranih primjesa i sušenja potrebno je provesti tehnološki postupak ljuštenja. Ovaj postupak podrazumijeva uklanjanje tvrde ljuske sa sjemenki. Provodi se pomoću ljuštilica koje se pojavljuju u različitim izvedbama ovisno o tipu uljarice. Ukoliko se proizvodnja provodi prešanjem, tada je potrebno upotpunosti

ukloniti ljusku jer ona može apsorbirati znatne količine ulja te time smanjiti stupanj iskorištenja ulja. S druge strane, primjenom ekstrakcije potrebno je ostaviti određenu količinu ljuske jer omogućuje bolje otapanje ulja.

Nakon što je ljuska uklonjena sa sjemena uljarice, odvaja se od ostatka jezgre i neoljuštenog sjemena primjenom odgovarajućih uređaja kao što su vibracijska sita i aspiracijski uređaji (Sadadinović, 2008.).

2.5.4. Mljevenje sjemenki uljarica

Mljevenjem se nastoji poremetiti prirodna ravnoteža unutar eleoplazme stanice. Eleoplazma se sastoji od bjelančevina i masti koje su međusobno povezane unutarnjim vezama. Kako bi došlo do narušavanja navedene strukture primjenjuju se operacije mljevenja, vlaženja i zagrijavanja ili sušenja (Dimić, 2005.).

Mljevenje je operacija kojom se omogućuje postizanje odgovarajuće granulacije usitnjenih sjemenki uljarica. To je bitno jer presitna meljava onemogućuje pravilno cijeđenje ulja te difuziju otapala kod proizvodnje ulja kemijskim putem.

Za provođenje operacije mljevenja primjenjuju se različite izvedbe mlinova:

- a) kameni mlinovi (kolergangi)
- b) metalni mlinovi (mlinovi na valjke, mlinovi na ploče, mlinovi čekićari)

Osim za mljevenje uljarica tijekom pripreme za proizvodnju ulja, mlinovi se mogu koristiti i za mljevenje nusproizvoda tj. pogače i sačme. U tu se svrhu najčešće koriste mlinovi na ploče (Rac, 1964.).

2.5.5. Kondicioniranje

Kondicioniranje je postupak tretiranja usitnjene meljave uljarica sa toplinom i vlagom. Tijekom ove operacije dolazi do niza promjena od kojih su neke razgradnja i koagulacija bjelančevina, smanjenje viskoziteta ulja, inaktivacija enzima i sl. (Sadadinović, 2008.)

Uređaji koji se primjenjuju su kondicioneri, a mogu biti u vertikalnoj ili horizontalnoj izvedbi. U malim pogonima se kondicioniranje provodi u otvorenim posudama sa mješalicom koje se zagrijavaju direktno (Dimić, 2005.).

2.5.6. Prešanje

Nakon provedene pripreme uljarice slijedi postupak prešanja. Primjenom visokih tlakova tijekom prešanja omogućuje se proizvodnja ulja s temperaturom nižom od 50 °C. To je bitno jer tijekom prešanja dolazi do povećanja temperature uslijed trenja u materijalu i preši (Bockisch, 1998.).

Pužna preša

Princip proizvodnje ulja na pužnoj preši temelji se na tome da dolazi do zagrijavanja i sušenja sjemenki. Puž zahvaća materijal te ga potiskuje prema manjem suženom prostoru pri čemu dolazi do povećanja tlaka, a kao rezultat nastaje sirovo ulje i pogača (Dimić i Turkulov, 2000.).

Pužna preša sastoji se od sljedećih dijelova:

- a) vodoravni puž na glavnoj osovini;
- b) koš;
- c) uređaj za punjenje i doziranje materijala u prešu;
- d) uređaj za reguliranje debljine isprešane pogače;
- e) zupčani prijenosnik;
- f) kućište.

Pužne preše se mogu koristiti kao predpreše i preše. Kod pužne preše, koja ima ulogu predpreše, materijal znatno brže prolazi te u pogači zaostaje 12-20 % ulja. Preše za drugo prešanje imaju manji kapacitet i sporiji prolaz materijala. Prije nego što se pogača sa prvog prešanja proslijedi na drugu prešu potrebno ju je finije samljeti i kondicionirati.

Osim navedene mogućnosti prešanja u dva navrata, postoji i tzv. završno prešanje koje se postiže ugradnjom dva puža ili produženjem i pojačanjem konstrukcije jednog puža (Rac, 1964.).

Hidraulička preša

Osim proizvodnje na pužnoj preši, fizikalni postupak dobivanja ulja može se provesti i na hidrauličkim prešama. Princip rada ovih preša temelji se na Pascalovom zakonu pri čemu

se primjenom malih sila dobivaju visoki tlakovi te dolazi do ravnomjerne raspodjele tlakova u tekućem mediju.

Hidraulička preša sastoji se od:

- a) tlačnog cilindra;
- b) stapa ili klipa;
- c) spojne osovine;
- d) matica;
- e) glave preše;
- f) protustapa (Rac, 1964.).

Primjenom hidrauličke preše stvaraju se vrlo visoki tlakovi kod proizvodnje nerafiniranih jestivih biljnih ulja.

2.5.7. Sedimentacija i filtracija

Sirovo ulje proizvedeno prešanjem potrebno je podvrgnuti sedimentaciji, filtraciji ili centrifugalnom separatoru tj. postupcima uklanjanja netopljivih nečistoća (krutih čestica iz uljarice).

Postupak sedimentacije provodi se na principu razlike u specifičnoj masi čestica i ulja. Nečistoće se zbog veće specifične mase talože na dno posude ili rezervoara, a iznad njih se izdvaja bistro ulje.

Nataložene nečistoće se zatim uklanjaju postupkom dekantiranja. Najefikasniji postupak uklanjanja krutih čestica je primjenom centrifugalnih separatora, ali osim ovog postoje i filter preše, vakuum filtri i dr. Kolikom će se brzinom odvijati ovaj postupak ovisi o veličini pora filtera, osobinama taloga te viskozitetu ulja (Dimić, 2005.).

2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST

Biljna ulja su proizvodi koji su podložni kvarenju do kojeg dolazi uslijed kemijskih, mikrobioloških te enzimskih reakcija. Kao rezultat navedenih procesa dolazi do nastanka razgradnih produkata koji narušavaju okus, boju i miris ulja, a mogu biti i štetni za zdravlje ljudi (Matijašević i Turkulov, 1980.).

Najčešći načini kvarenja su hidrolitička razgradnja te oksidacijsko kvarenje ulja. Rezultat hidrolitičke razgradnje je povećana kiselost ulja, nastanak monoglicerida, diglicerida i glicerola. Oksidacijsko kvarenje odvija se uz prisustvo kisika, a krajnji produkti ovog načina kvarenja su slobodni radikali.

Kako bi se odredio period tijekom kojeg se ulje može čuvati bez znatnijih promjena na kvaliteti, potrebno je odrediti oksidacijsku stabilnost. Ona uvelike ovisi o vrsti te uvjetima čuvanja ulja. Testovi koji se primjenjuju temelje se na ubrzanoj oksidaciji ulja pomoću nekog od čimbenika koji uzrokuju kvarenje (Dimić, 2005.). Neki od njih su Schaal oven test, AOM test, test održivosti na 98°C te Rancimat test.

2.6.1. Metode za određivanje oksidacijske stabilnosti

Schaal oven test

Primjenom Schaal oven testa uzorci ulja se postavljaju u sušionik na temperaturu 63°C. Tijekom provedbe testa prati se porast peroksidnog broja (Pbr) te promjena senzorskih svojstava uzorka u određenom vremenskom periodu.

AOM test (Swift test)

Swift test se odvija u Swift uređaju gdje su uzorci zagrijani na 98 °C i kroz njih prolazi struja zraka. U određenim vremenskim intervalima se mjeri vrijednost peroksidnog broja koji u početku neznatno raste, nakon čega započinje intenzivan rast u svim uzorcima (Patterson, 1983.).

Test održivosti na 98 °C

Test održivosti na 98 °C temelji se na mjerenju peroksidnog broja uzoraka koji su postavljeni u sušionik na temperaturu 98 °C. Određivanje peroksidnog broja provodi se u određenom vremenskom periodu (sati, dani).

Rancimat test

Princip provođenja Rancimat testa temelji se na mjerenju indukcijskog perioda u uljima. Primjenom povišenih temperatura (100 °C, 110 °C, 120 °C) i propuhivanjem zraka kroz uzorak dolazi do oksidacije ulja. Rezultat oksidacije je stvaranje niskomolekularne hlapljive kiseline od kojih je najzastupljenija mravlja kiselina. Osim mravlje, nastaju i octena,

propionska, buterna te kapronska kiselina. Uvođenjem nastalih kiselina u demineraliziranu vodu te mjerenjem porasta vodljivosti možemo indirektno odrediti tijek oksidacije ulja i masti (Dimić, 2005.). Rezultat testa prikazuje se u indukcijskom periodu (IP) u satima. Što je IP veći to je ulje otpornije prema oksidacijskom kvarenju.

2.6.2. Antioksidansi

Kako bi se produžila oksidacijska stabilnost, ulju se dodaju antioksidansi. To su tvari koje se mogu pojaviti u nekoliko različitih kemijskih oblika sa različitim mehanizmima djelovanja. Dodaju se u malim količinama, a stupanj djelovanja ovisi o nizu faktora od kojih su neki temperatura, koncentracija antioksidansa, prisutnost drugih antioksidansa te pojedinih sastojaka hrane (Pokorny i sur., 2001.).

Mehanizam djelovanja antioksidansa temelji se na dvije reakcije:

- a) antioksidans daje vodik koji se veže za slobodni radikal peroksida ili masne kiseline
- b) slobodni radikal antioksidansa veže se za drugi slobodni radikal masne kiseline ili peroksida

Obje reakcije onemogućuju provođenje procesa oksidacije te time omogućuju produženje oksidacijske stabilnosti ulja. Antioksidansi djeluju sve dok se ne istroše, a njihova trajnost ovisi o vrsti antioksidansa, uvjetima čuvanja, sastavu masti i ulja te koncentraciji u kojoj je dodan.

Antioksidansi se dijele na prirodne i sintetske. Od sintetskih antioksidanasa ističu se butilhidroksianisol (BHA) i butilhidroksitoluen (BHT). Na temelju niza istraživanja ustanovljeno je da ovi antioksidansi mogu biti povezani sa toksičnošću i štetnim djelovanjem na zdravlje organizma. Iz tog razloga predlaže se korištenje jestivih biljaka kao izvor prirodnih i sigurnih antioksidansa (Inatani i sur., 2014.; Özcan i Arslan, 2011.).

Istraživanja provedena na temu antioksidacijskog djelovanja nekih vrsta biljaka te njihovih derivata, kao što su esencijalna ulja i ekstrakti, pokazala su da prirodni antioksidansi uz njihovu pravilnu primjenu doprinose zdravlju organizma.

Neki od izvora prirodnih antioksidansa su ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje te ekstrakt zelenog čaja. Ružmarin ima antioksidacijsko djelovanje zahvaljujući aktivnim komponentama kao što su karnosol, rozamol, karnosolna te ursolična kiselina (Özcan i

Arslan, 2011.). S druge strane, kadulja predstavlja dobar izvor terpena i polifenola. Polifenoli su ti koji imaju antioksidacijska svojstva te su iz tog razloga našli upotrebu u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji. Glavna antioksidacijska svojstva kadulje su pripisana prisustvu derivata kafeinske kiseline te flavona. Osim antioksidacijskog djelovanja, kadulja ima i antimikrobna, antitumorna, antialergijska, antibiotska te hipoglikemijska svojstva (Dent i sur., 2017.). Ekstrakt zelenog čaja svoja antioksidacijska svojstva duguje prisustvu katehina (Madhavi, 1996.).

2.6.3. Sinergisti

Sinergisti su tvari koje nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali imaju ulogu poboljšanja djelovanja upotrebljenog antioksidansa. Neki od poznatijih sinergista su limunska kiselina, askorbinska kiselina, octena kiselina te lecitin. Bitno je proučiti odnos antioksidansa i sinergista, odnosno ustanoviti koji sinergist ima sinergističko djelovanje prema kojem antioksidansu. Uz tokoferole najbolji su sinergisti askorbinska kiselina, askorbil palmitat te limunska kiselina.

Mehanizmi djelovanja sinergista su sljedeći:

- a) Inaktiviraju ione metala vezanjem na njih te na taj način sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje;
- b) daju atom vodika antioksidansu, reduciraju ga regeneriraju i produžuju mu djelovanje;
- c) vežu se s radikalom antioksidansa i time sprječavaju njegov utjecaj na razgradnju peroksida (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA

Određivanje stupnja oksidacije je važno jer nam ono daje uvid u to je li ulje zadovoljavajuće kvalitete kako bi se moglo koristiti u prehrani. Osim toga, na temelju dobivenih rezultata može se odrediti period tijekom kojeg je moguće skladištiti ulje bez znatnijih promjena na kvaliteti.

Postoji niz metoda koje se koriste za određivanje stupnja oksidacije, ali niti jedna od njih nije dovoljno precizna da bi se mogla koristiti samostalno. Iz tog razloga se za određivanje koristi više metoda kako bi se odredili primarni i sekundarni produkti oksidacije.

Najčešće korištene metode su sljedeće:

- a) senzorska analiza;
- b) peroksidni broj;
- c) anisidinski broj;
- d) specifične apsorbancije.

Senzorske metode

Princip ove metode se temelji na određivanju boje, okusa i mirisa ulja. Uslijed razvoja razgradnih sekundarnih produkata oksidacije dolazi do razvoja nepoželjnog okusa i mirisa ulja.

Peroksidni broj

Metode se temelji na određivanju peroksida kao primarnih produkata oksidacije. Ovi produkti su izrazito nestabilni te se mogu razgraditi tako da nastanu slobodni (hlapivi) te vezani (nehlapivi) aldehidi (Dimić, 2005.).

Anisidinski broj

Pomoću anisidinskog broja određuje se udio sekundarnih produkata oksidacije (Dimić i Turkulov, 2000.).

Specifične apsorbancije

Određivanje stupnja oksidacije ovom metodom temelji se na određivanju apsorbancijskih maksimuma na valnim duljinama koje iznose 232 nm i 270 nm. Određivanjem oksidacijskog maksimuma na valnoj duljini 232 nm dobiju se podaci vezani za sadržaj hidroperoksida, konjugiranih diena, primarnih produkata oksidacije. S druge strane, na 270 nm dobije se uvid u sadržaj konjugiranih triena, sekundarnih produkata oksidacije nastalih iz hidroperoksida (Matijašević i Turkulov, 1980.).

Ukoliko ulje ima visoke vrijednosti apsorbancije pri navedenim valnim duljinama tada je znatno oksidiralo (Dimić, 2005.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja na efikasnost proizvodnje hladno prešanog lješnjakovog ulja. Korištena je mješavina dvije sorte. Ispitivao se utjecaj veličine nastavka počevši sa 16 mm, zatim 11 mm i 8 mm. Vrijednosti frekvencije elektromotora su iznosile 22 Hz, 27 Hz, 32 Hz. Temperatura grijača glave preše tijekom prešanja je bila 90 °C, 100 °C i 110 °C. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije sirovog ulja ispitana je oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja dodatkom sljedećih antioksidanasa: ekstrakt kadulje, ekstrakt ružmarina, mješavina ekstrakta kadulje i ekstrakta zelenog čaja te mješavina ekstrakta ružmarina i ekstrakta zelenog čaja. Oksidacijska stabilnost ispitana je pomoću testa održivosti na 98 °C.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

3.2.1.1. Lješnjak

Lješnjak koji se koristio u ovom diplomskom radu porijeklom je sa OPG-a Ivan Blaženović. Za proizvodnju hladno prešanog ulja korištena je mješavina istarskog okruglog i rimskog dugog lješnjaka. Na **Slici 5** prikazani su uzorci očišćene i osušene jezgre lješnjaka korišteni za proizvodnju hladno prešanog ulja.



Slika 5 Ispitivani uzorci jezgre lješnjaka

3.2.1.2. Antioksidansi

Ekstrakt ružmarina

U laboratorijskom mlinu usitnjeni su osušeni listovi biljke ružmarina (*Rosmarinus officinalis* L.) porijeklom iz mjesta Ljubuški. Od usitnjenog materijala 10 g je pripremljeno s 50 mL odabranog otapala, odnosno u omjeru 1:5. Otapalo koje se koristilo je 96 % etanol. Tinktura je pripremljena na klasičan način te je čuvana na sobnoj temperaturi kroz 96 h uz povremeno miješanje. Nakon navedenog perioda provedena je filtracija te koncentriranje na rotacijskom vakuumskom uparivaču pri 35 °C do volumena 10 mL. Nastali ekstrakt čuvan je u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi do daljnje primjene.

Ekstrakt kadulje

U laboratorijskom mlinu usitnjeni su osušeni listovi biljke kadulje (*Salvia officinalis* L.). Od usitnjenog materijala pripremljeno je 10 g s 100 mL 65 % etalnola, odnosno priprema je izvedena u omjeru 1:10. Tinktura je pripremljena na klasičan način te je čuvana na sobnoj temperaturi kroz 96 h u tamnom prostoru uz povremeno miješanje. Nakon 96 h provedena je filtracija u svrhu uklanjanja eventualno grubih nečistoća te koncentriranje do 10 mL na rotacijskom vakuumskom uparivaču. Nastali ekstrakt čuvan je u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi do daljnje primjene.

Ekstrakt zelenog čaja

Upotrijebljeni ekstrakt zelenog čaja dobiven je iz listova zelenog čaja (*Camellia sinensis* L.), a proizveden u francuskoj firmi NATUREX. Praškastog je oblika sa udjelom vode od 8 %, katehina više od 80 %, kofeina manje od 2 %, ukupnih polifenola više od 98 % te epigalokatehingalata (EGG) više od 45 %.

Primijenjeni antioksidansi u ovom diplomskom radu prikazani su na **Slici 6**.



Slika 6 Ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt kadulje, ekstrakt ružmarina

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1. Proizvodnja ulja primjenom laboratorijske kontinuirane pužne preše

U ovom diplomskom radu za proizvodnju hladno prešanog ulja iz mješavine dvije sorte lješnjaka korištena je laboratorijska kontinuirana pužna preša tvrtke „ElektroMotor-Šimon“ iz Srbije (**Slika 7**). Snaga elektromotora je 1,5 kW.



Slika 7 Kontinuirana pužna preša tvrtke ElektroMotor-Šimon

Masa lješnjaka za prešanje u jednom uzorku iznosila je 0,5 kg, a pripremljeno je sedam uzoraka. Proizvedeno sirovo ulje je sakupljano u menzuru te su mjereni volumen i temperatura (**Slika 8**). Sirovo ulje je potom preneseno u staklenke (**Slika 9**) te ostavljeno u njima u tamnom prostoru kroz 8 dana. Tijekom tog perioda odvijala se prirodna sedimentacija pri čemu su se zaostale krute čestice zbog svoje veće specifične mase

3. Eksperimentalni dio

nataložile na dno staklenke. Nakon provedene sedimentacije izdvojeno ulje se filtriralo vakuum filtracijom te je u tamnim bocama stavljeno na skladištenje u hladnjak. Pogača nastala tijekom prešanja se sakupljala i vagala na laboratorijskoj vagi.



Slika 8 Mjerenje volumena i temperature sirovog ulja



Slika 9 Sirovo lješnjakvo ulje u staklenkama i pogače

Ispitivao se utjecaj sljedećih procesnih parametara na iskorištenje ulja tijekom prešanja cijele jezgre lješnjaka:

- a) veličina nastavka za izlaz pogače: 16 mm, 11 mm, 8 mm
- b) frekvencija elektromotora: 22 Hz, 27 Hz, 32 Hz
- c) temperatura grijača glave preše: 90 °C, 100 °C, 110 °C

3.2.2.2. Određivanje parametara kvalitete jezgre lješnjaka

Određivanje vlage u lješnjaku i pogačama

Cijele jezgre lješnjaka, kao i pogače, su samljevene na laboratorijskom mlinu (**Slika 10**) te su raspoređene u čašice od 100 mL prije vaganja isto kao i lješnjak (**Slika 11**).

Od samljevenih pogača i cijele jezgre lješnjaka izdvojeno je po 5 g usitnjenog materijala od svakog uzorka te stavljeno u prethodno osušenu i izvagane posudice. Posudica je potom stavljena u sušionik na temperaturu 103 °C. Nakon 2 h sušenja posudice s uzorcima su ohlađene i izvagane. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponovljen je dok nije postignuta konstantna masa.

Izračun:

$$\% \text{ vlage} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

m_0 – masa prazne posudice (g)

m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g)

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g)



Slika 10 Laboratorijski mlin



Slika 11 Samljevene pogače lješnjaka

Određivanje ulja u lješnjaku i pogačama

Udio ulja u jezgri lješnjaka kao i pogači određen je pomoću metode po Soxhlet-u.

U tuljak za ekstrakciju odvagano je 5 g samljevenog uzorka. Tuljak je potom zatvoren s vatom te stavljen u ekstraktor. Ekstraktor je spojen sa hladilom i tikvicom te je, nakon dodatka 150 mL petroletera, provedena ekstrakcija. Nakon ekstrakcije, otapalo je predestilirano, a zaostalo ulje u tikvici stavljeno na sušenje i hlađenje.

Izračun:

$$\text{Udio ulja} = \frac{(a-b)}{c} \cdot 100 (\%)$$

a – masa tikvice s uljem (g)

b – masa prazne tikvice (g)

c – masa ispitivanog uzorka (g)

3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Parametri kvalitete ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage te udio netopljivih nečistoća) određeni su primjenom standardnih metoda.

Peroksidni broj (Pbr)

Izvagano je oko 1 g ulja te je dodano 10 mL smjese ledene octene kiseline i kloroforma. Nakon miješanja uzorka dodano je 0,2 mL kalijevog jodida (KI). Uzorak je miješan jednu minutu te mu je dodano 20 mL prokuhane i ohlađene destilirane vode. Uzorku je dodano 0,5 mL škroba kao indikatora nakon čega je odmah provedena titracija sa 0,01 M natrijevim tiosulfatom ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Titracija je završena kada je došlo do promjene boje (**Slika 12**).

Izračun:

$$\text{Pbr} = \frac{(a-b) \cdot 5}{c} \text{ (mmol O}_2\text{/kg)}$$

a – volumen 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenog za titraciju uzorka ulja (mL)

b – volumen 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenog za titraciju slijepe probe (mL)

c – masa uzorka (g)



Slika 12 Titracija s $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Udio slobodnih masnih kiselina (SMK)

Izvagano je 5 g uzorka ulja te je dodano 50 mL neutralne smjese etera i etanola. Nakon homogenizacije dodano je nekoliko kapi fenolftaleina te je provedena titracija sa 0,1 M NaOH. Titracija je završena kada je došlo do promjene boje. Rezultat se prikazuje u % SMK izražen kao oleinska kiselina.

Izračun:

$$\% \text{SMK} = \frac{V \cdot c \cdot M}{10 \cdot m} \quad (\% \text{ oleinske kiseline})$$

V – volumen utrošenog 0,1 M NaOH za titraciju

c – koncentracija utrošenog NaOH za titraciju

M – molekulska masa oleinske kiseline, $M=282 \text{ g/mol}$

m – masa uzorka ulja (g)

Udio vlage u ulju

U prethodno osušenu, ohlađenu (u eksikatoru) i izvaganu posudicu s poklopcem izvagano je 5-10 g uzorka ulja. Uzorak je zatim stavljen u sušionik na temperaturu 103°C pri čemu je posudica tijekom boravka u sušioniku bila otvorena. Nakon 2 h uzorak je u

zatvorenoj posudici ohlađen u eksikatoru te izvagan. Navedeni postupak sušenja, hlađenja i vaganja je ponovljen sve dok gubitak mase između dva vaganja nije bio manji od 0,002 g.

Izračun:

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

m_0 – masa staklene posudice (g)

m_1 – masa staklene posudice i uzorka prije sušenja (g)

m_2 – masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g)

Udio netopljivih nečistoća (NN)

U Erlenmyerovu tikvicu s brušenim grlom izvagano je 20 g uzorka te mu je dodano 100 mL n-heksana. Nakon toga je uzorak homogeniziran u začepljenoj Erlenmeyerovoj tikvici te ostavljen da stoji 30 minuta. Uzorak je potom filtriran vakuum filtracijom primjenom prethodno osušenog lijevka sa sinteriranim dnom (**Slika 13**) na temperaturi 103 °C. Lijevak je poslije sušenja ohlađen u eksikatoru, a potom izvagan. Uzorak je filtriran na način da je ispran nekoliko puta sa otapalom do potrošnje 200 mL. Stakleni lijevak, na kojem je zaostao netopljivi talog, je potom osušen u sušioniku na temperaturi 103 °C te ohlađen i izvagan. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponovljen je nekoliko puta do pojave konstantne mase.

Izračun:

$$\text{NN} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (\%)$$

m_0 – masa uzorka (g)

m_1 – masa osušenog filter-lijevka (g)

m_2 – masa filter lijevka nakon sušenja s nečistoćama (g)



Slika 13 Stakleni lijevak sa sinteriranim dnom

3.2.2.4. Ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Priprema uzoraka s antioksidansima

U čaše od 100 mL izvagani su antioksidansi te je dodano 50 g ulja. Na taj način je pripremljeno pet uzoraka od kojih je jedan bio hladno prešano lješnjakovo ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak) (**Slika 14**). Uzorci su se zagrijavali do temperature 70 °C nakon čega je ova temperatura uz mješanje održavana 30 minuta. Temperatura nije smjela prelaziti 80 °C. Nakon navedenog perioda određivana je oksidacijska stabilnost svih uzoraka ulja primjenom testa održivosti na 98 °C.



Slika 14 Uzorci za ispitivanje oksidacijske stabilnosti testom održivosti na 98 °C

Test održivosti na 98 °C

Pripremljeni uzorci stavljeni su u sušionik na temperaturu 98 °C (**Slike 15 i 16**). Nakon svakih sat vremena ispitivan je peroksidni broj svakog uzorka. Postupak ispitivanja se provodio sve dok vrijednost Pbr nije bila veća od 7 mmol O₂/kg.



Slika 15 Uzorci ulja u sušioniku



Slika 16 Sušionik zagrijan na temperaturu 98 °C

4. REZULTATI

4.1. PARAMETRI KVALITETE JEZGRE LJEŠNJAKA

Tablica 6 Rezultati ispitivanja parametara kvalitete jezgre lješnjaka

Ulje (%)	Vlaga (%)
60,48	3,10

4.2. UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA ISKORIŠTENJE ULJA TIJEKOM PREŠANJA

Sedimentacija sirovog ulja je trajala 8 dana.

Tablica 7 Utjecaj nastavka za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom prešanja

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	V sirovog ulja (mL)	T sirovog ulja (°C)	V finalnog ulja (mL)	m pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
16	90	27	180	33	62	327,46	50,73	5,50
11	90	27	270	37	143	227,45	37,65	4,97
8	90	27	280	42	170	201,71	29,04	5,57

N – nastavak, veličina otvora glave preše za izlaz pogače

T – temperatura grijača glave preše

F – frekvencija elektromotora, brzina okretaja pužnice

V – volumen

finalno ulje – hladno prešano ulje

Tablica 8 Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje ulja tijekom prešanja

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	V sirovog ulja (mL)	T sirovog ulja (°C)	V finalnog ulja (mL)	m pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
8	90	32	320	47	220	217,81	19,38	6,30
8	90	27	280	42	170	201,71	29,04	5,57
8	90	22	405	41	310	204,98	16,09	7,14

N – nastavak, veličina otvora glave preše za izlaz pogače

T – temperatura grijača glave preše

F – frekvencija elektromotora, brzina okretaja pužnice

V – volumen

Tablica 9 Utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	V sirovog ulja (mL)	T sirovog ulja (°C)	V finalnog ulja (mL)	m pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
8	90	27	280	42	170	201,71	29,04	5,57
8	100	27	240	42	187	206,65	18,22	7,05
8	110	27	500	44	390	204,53	15,52	6,80

N – nastavak, veličina otvora glave preše za izlaz pogače

T – temperatura grijača glave preše

F – frekvencija elektromotora, brzina okretaja pužnice

V – volumen

4.3. PARAMETRI KVALITETE HLADNO PREŠANOG LJEŠNJAKOVOG ULJA

Tablica 10 Rezultati ispitivanja parametara kvalitete proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja

Pbr (mmol O ₂ /kg)	SMK (%)	Vlaga (%)	NN (%)
0	0,23	0,085	0,19

Pbr – peroksidni broj

SMK – slobodne masne kiseline

NN – netopljive nečistoće

4.4. TEST ODRŽIVOSTI NA 98 °C

Tablica 11 Vrijednosti peroksidnog broja tijekom 38 sati provođenja testa održivosti na 98 °C

Uzorci	Peroksidni broj (Pbr) (mmol O ₂ /kg)					
	1. sat	2. sat	3. sat	4. sat	5. sat	6. sat
Hladno prešano lješnjakovo ulje	0	0	0	0	0	0
Ekstrakt kadulje 0,2 %	0	0	0	0	0	0,25
Ekstrakt ružmarina 0,2 %	0	0	0	0	0	0,25
0,1 % ekstrakta kadulje i 0,1% ekstrakta zelenog čaja	0	0	0	0	0	0
0,1 % ekstrakta ružmarina i 0,1% ekstrakta zelenog čaja	0	0	0	0	0	0

Tablica 11 Vrijednosti peroksidnog broja tijekom 38 sati provođenja testa održivosti na 98 °C (nastavak)

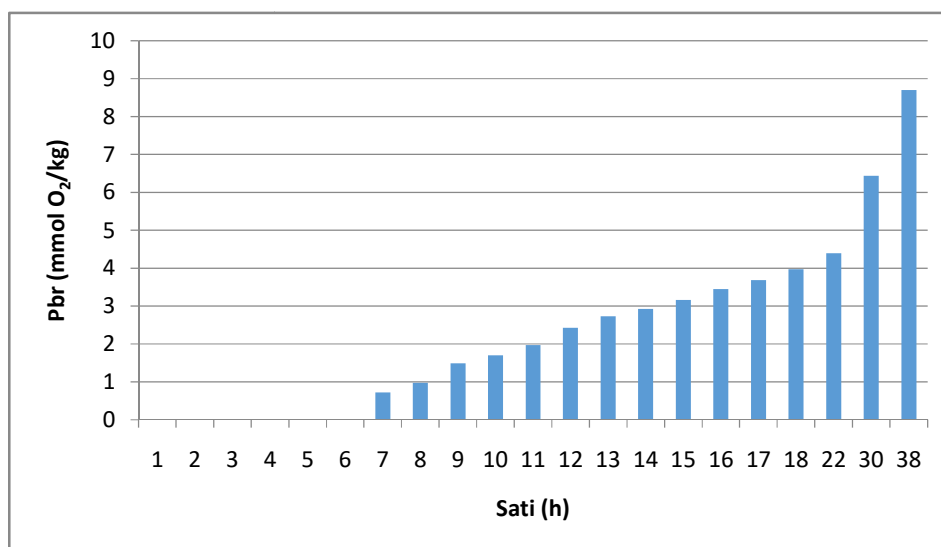
Uzorci	Pbr (mmol O ₂ /kg)					
	7. sat	8. sat	9. sat	10. sat	11. sat	12. sat
Hladno prešano lješnjakovo ulje	0,72	0,98	1,49	1,70	1,97	2,43
Ekstrakt kadulje 0,2 %	0,49	0,76	1,00	1,25	1,45	1,99
Ekstrakt ružmarina 0,2 %	0,25	0,25	0,50	0,74	0,98	1,25
0,1 % ekstrakta kadulje i 0,1% ekstrakta zelenog čaja	0	0	0	0	0,25	0,50
0,1 % ekstrakta ružmarina i 0,1% ekstrakta zelenog čaja	0	0	0	0,25	0,49	0,50

Tablica 11 Vrijednosti peroksidnog broja tijekom 38 sati provođenja testa održivosti na 98 °C (nastavak)

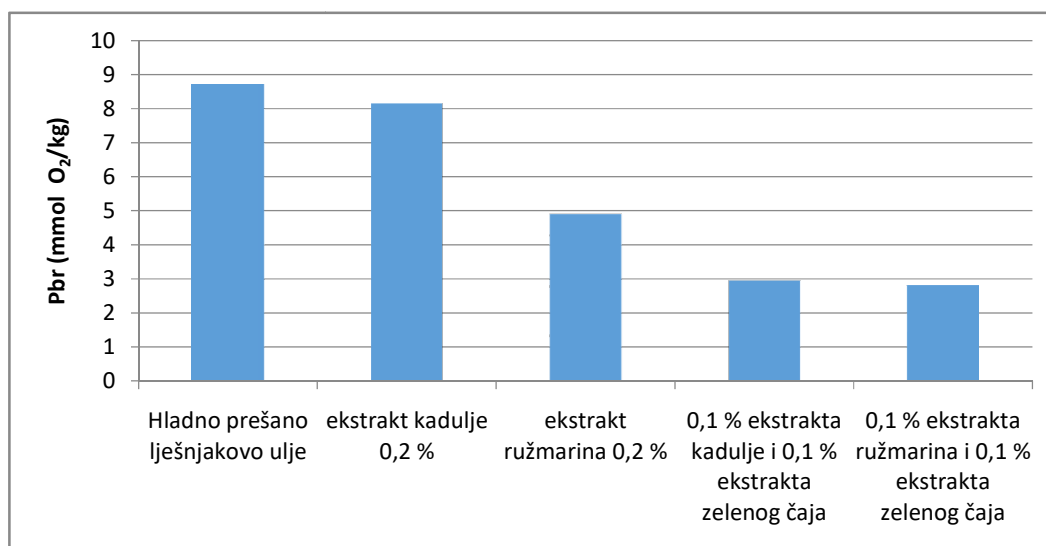
Uzorci	Pbr (mmol O ₂ /kg)					
	13. sat	14. sat	15. sat	16. sat	17. sat	18. sat
Hladno prešano lješnjakovo ulje	2,73	2,93	3,16	3,45	3,68	3,98
Ekstrakt kadulje 0,2 %	1,96	2,20	2,28	2,23	2,48	2,73
Ekstrakt ružmarina 0,2 %	1,52	1,59	1,60	1,95	1,95	2,20
0,1% ekstrakta kadulje i 0,1% ekstrakta zelenog čaja	0,72	0,73	0,71	0,72	0,99	0,99
0,1 % ekstrakta ružmarina i 0,1 % ekstrakta zelenog čaja	0,75	1,00	1,22	1,23	1,46	1,64

Tablica 11 Vrijednosti peroksidnog broja tijekom 38 sati provođenja testa održivosti na 98 °C (nastavak)

Uzorci	Pbr (mmol O ₂ /kg)		
	22. sat	30. sat	38. sat
Hladno prešano lješnjakovo ulje	4,40	6,44	8,70
Ekstrakt kadulje 0,2 %	3,37	5,94	8,14
Ekstrakt ružmarina 0,2 %	2,47	3,90	4,90
0,1% ekstrakta kadulje i 0,1% ekstrakta zelenog čaja	1,48	2,48	2,94
0,1% ekstrakta ružmarina i 0,1% ekstrakta zelenog čaja	1,94	2,18	2,80



Slika 17 Grafički prikaz porasta vrijednosti peroksidnog broja tijekom ispitivanja oksidacijske stabilnosti primjenom testa održivosti na 98 °C na uzorku hladno prešanog lješnjakovog ulja



Slika 18 Utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog lješnjakovog ulja nakon 38 sati testa održivosti na 98 °C

5. RASPRAVA

Primjenom analitičkih metoda ispitan je udio vlage i ulja u jezgri lješnjaka te su dobiveni rezultati prikazani u **Tablici 6**.

Tijekom prešanja ispitivao se utjecaj procesnih parametara prešanja jezgre lješnjaka na iskorištenje ulja. **Tablica 7** prikazuje rezultate postignute ispitivanjem utjecaja veličine otvora glave preše na iskorištenje ulja. Veličine nastavka za izlaz pogače koje su korištene su sljedeće: 16 mm, 11 mm te 8 mm. Provođenjem analize utjecaja ovog procesnog parametra ostali parametri (frekvencija elektromotora i temperatura glave preše) su bili konstantni ($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $F=27\text{ Hz}$).

Tijekom korištenja nastavka veličine 16 mm ($N=16\text{ mm}$) količina proizvedenog sirovog ulja iznosila su 180 mL sa temperaturom koja je imala vrijednost $33\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon provedene sedimentacije u trajanju od 8 dana dobiveno je 62 mL hladno prešanog lješnjakovog ulja. Udio vlage u pogači iznosio je 5,50 %, a udio zaostalog ulja 50,73 %.

Primjenom nastavka manje veličine ($N=11\text{ mm}$) proizvedena je veća količina ulja u odnosu na nastalu količinu tijekom prešanja uz nastavak veličine 16 mm. Dobivena količina sirovog ulja iznosila je 270 mL dok je temperatura sirovog ulja iznosila $37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Količina hladno prešanog ulja nakon postupka sedimentacije bila je 143 mL. Udio zaostalog ulja u pogači je bio manji u odnosu na prethodni postupak kao i udio vode, 37,65 % ulja te 4,97 % vode.

Posljednja veličina nastavka koja je korištena promjera je 8 mm ($N=8\text{ mm}$). Tijekom primjene ove veličine nastavka nastala je nešto veća količina sirovog ulja u odnosu na primjenu nastavka veličine 11 mm. Dobiveno je 280 mL sirovog lješnjakovog ulja sa temperaturom $42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Količina nastalog hladno prešanog ulja nakon sedimentacije iznosila je 170 mL. Dakle, dobili smo veću količinu hladno prešanog ulja u odnosu na količinu dobivenu primjenom prethodnih veličina nastavaka za izlaz pogače. Udio vlage u pogači iznosio je 5,57%, a udio zaostalog ulja 29,04 %.

Primjenom nastavka 8 mm dobivena je najveća količina hladno prešanog ulja te je udio zaostalog ulja u pogači bio najmanji. Razlog tome je taj što primjenom nastavka manjeg promjera u preši dolazi do stvaranja većih tlakova te kao rezultat dolazi do izdvajanja veće količine sirovog ulja uz zaostajanje manjih količina ulja u pogači.

Drugi analizirani procesni parametar prešanja bila je frekvencija elektromotora pužne preše. Primjenjivane vrijednosti frekvencije su sljedeće: 22 Hz, 27 Hz te 32 Hz. Ostali

parametri (temperatura grijača i veličina otvora glave preše) su bili konstantni ($N=8\text{ mm}$, $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Postignuti rezultati vidljivi su u **Tablici 8**.

Primjenom frekvencije elektromotora preše od 22 Hz ($F=22\text{ Hz}$) dobiveno je 405 mL sirovog lješnjakovog ulja sa temperaturom $41\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon sedimentacije izdvojilo se 310 mL hladno prešanog lješnjakovog ulja. Udio vlage u pogači iznosio je $7,14\%$, a u udio zaostalog ulja $16,09\%$.

Frekvencijom elektromotora 27 Hz postignuti su rezultati kao kod analize utjecaja veličine nastavka 8 mm . Udio ulja zaostao u pogači je veći od udjela ulja zaostalog primjenom manje brzine okretaja pužnice preše.

Također, rezultati prikazuju da je količina nastalog sirovog ulja, uz primjenu još veće frekvencije elektromotora 32 Hz , iznosila 320 mL . Temperatura sirovog ulja iznosila je $47\text{ }^{\circ}\text{C}$, a količina ulja dobivenog nakon sedimentacije 220 mL . U pogači je zaostalo $19,38\%$ ulja i $6,30\%$ vlage.

Razlog zbog kojeg je primjenom manje frekvencije elektromotora (22 Hz) proizvedena najveća količina ulja je taj da je brzina okretaja pužnice manja tj. materijal se zadržava duže vrijeme u preši te dolazi do boljeg izdvajanja ulja. Veće količine ulja zaostaju u pogači primjenom većih frekvencija elektromotora.

Tablica 9 prikazuje rezultate ispitivanja utjecaja temperature preše na iskorištenje ulja. Uz promjenu temperature glave preše ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $110\text{ }^{\circ}\text{C}$) ostali procesni parametri su imali konstantnu vrijednost ($N=8\text{ mm}$, $F=27\text{ Hz}$).

Primjenom temperature glave preše $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$) postignuti su rezultati kao kod primjene veličine otvora glave preše 8 mm i brzine okretaja pužnice 27 Hz ($F=27\text{ Hz}$).

U **Tablici 9** prikazano je da se primjenom temperature glave preše $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$) proizvelo 240 mL sirovog ulja, a od toga 187 mL hladno prešanog lješnjakovog ulja. Temperatura sirovog ulja iznosila je $42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Udio ulja zaostalog u pogači bio je $18,22\%$ dok je udio vlage iznosio $7,05\%$.

Primjenom još veće temperature glave preše ($T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$) nastala je najveća količina sirovog lješnjakovog ulja koja je iznosila 500 mL . Od navedene količine sirovog ulja tijekom sedimentacije dobiveno je 390 mL hladno prešanog lješnjakovog ulja. Temperatura sirovog ulja bila je $44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Udio vlage u pogači bio je $6,80\%$, dok je zaostalog ulja bilo $15,52\%$.

Promatranjem postignutih rezultata u **Tablici 9**, vidimo da porastom temperature grijača glave preše tijekom prešanja raste i količina proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja.

Ispitivanjem osnovnih parametara kvalitete ulja primjenom standardnih metoda dobili smo uvid u to da ispitivano lješnjakovo ulje ima početni peroksidni broj 0 mmol O_2 /kg; 0,23% slobodnih masnih kiselina; 0,085 % vlage te 0,19 % netopljivih nečistoća. Navedeni rezultati prikazani su u **Tablici 10** te ukazuju na to da je proizvedeno ulje lješnjaka dobre kvalitete te u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (41/12).

Oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja ispitivana je primjenom testa održivosti na 98 °C. Uzorci koji su bili ispitivani su sljedeći: hladno prešano lješnjakovo ulje bez dodatka antioksidansa, hladno prešano lješnjakovo ulje s dodatkom 0,2 % ekstrakta kadulje, hladno prešano lješnjakovo s dodatkom 0,2 % ekstrakta ružmarina, hladno prešano lješnjakovo ulje s dodatkom mješavine 0,1 % ekstrakta kadulje i 0,1 % ekstrakta zelenog čaja te hladno prešano ulje lješnjaka s dodatkom mješavine 0,1 % ekstrakta ružmarina i 0,1 % ekstrakta zelenog čaja. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 11**.

Početni peroksidni broj ispitivanog lješnjakovog ulja iznosio je 0 mmol O_2 /kg. Tu vrijednost je hladno prešano ulje lješnjaka imalo sve do sedmog sata ispitivanja u sušioniku na temperaturi 98 °C. Potom je vrijednost postepeno rasla, da bi u konačnici nakon 38. sata iznosila 8,70 mmol O_2 /kg. Na temelju ovih rezultata vidimo da je lješnjakovo ulje oksidacijski stabilno, a razlog tome je visok udio oleinske kiseline po kojoj se i svrstava u oleinski tip ulja. Oleinska kiseline je mononezasićena masna kiselina te kao takva je manje reaktivna u odnosu na polinezasićene masne kiseline kao što je npr. linolna kiselina. Osim visokog udjela oleinske kiseline, ovo ulje duguje svoju oksidacijsku stabilnost i prisustvu α -tokoferola tj. vitamina E. Porast vrijednosti peroksidnog broja prikazan je na **Slici 17**.

Dodatkom 0,2 % prirodnog antioksidansa kadulje vrijednost peroksidnog broja je počela rasti prije nego kod hladno prešanog lješnjakovog ulja bez dodatka antioksidansa. Tijekom šestog sata vrijednost Pbr je iznosila 0,25 mmol O_2 /kg. Unatoč ovome daljnje vrijednosti peroksidnog broja su bile ispod onih kod hladno prešanog ulja bez dodatka antioksidansa pa time vidimo da ekstrakt kadulje ima antioksidacijsko djelovanje u ispitivanom ulju. Vrijednost peroksidnog broja nakon 38. sata iznosila je 8,14 mmol O_2 /kg.

Ekstrakt ružmarina u koncentraciji 0,2 % imao je slično djelovanje na oksidacijsku stabilnost kao i ekstrakt kadulje. Naime, vrijednost Pbr nakon šestog sata iznosila je 0,25 mmol O₂/kg te je ova vrijednost zadržana sve do devetog sata kada je Pbr iznosio 0,50 mmol O₂/kg. Na temelju vrijednosti Pbr nakon 38. sata, koja je iznosila 4,90 mmol O₂/kg, vidimo da ekstrakt ružmarina ima veće antioksidacijsko djelovanje u odnosu na ekstrakt kadulje.

Antioksidacijsko djelovanje ekstrakta ružmarina i kadulje bilo je znatno bolje s dodatkom ekstrakta zelenog čaja. Dodatkom mješavine 0,1 % ekstrakta kadulje i 0,1 % ekstrakta zelenog čaja ulju vrijednost Pbr je iznosila 0 mmol O₂/kg sve do jedanaestog sata kada je bila 0,25 mmol O₂/kg. Vrijednost Pbr je neznatno rasla do vrijednosti 2,94 mmol O₂/kg koja je postignuta nakon 38. sata.

Primjenom mješavine antioksidansa 0,1 % ekstrakta ružmarina i 0,1 % ekstrakta zelenog čaja vrijednost Pbr ulja iznosila je 0 mmol O₂/kg sve do desetog sata. U ovom periodu je prikazano slabije antioksidacijsko djelovanje u odnosu na uzorak s uljem i dodatkom mješavine ekstrakta kadulje i ekstrakta zelenog čaja. Unatoč tome, ova kombinacija ekstrakta ružmarina sa ekstraktom zelenog čaja pokazala se boljom što možemo vidjeti na temelju rezultata Pbr nakon 38. sata koji je iznosio 2,80 mmol O₂/kg.

Rezultati ispitivanja utjecaja dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog lješnjakovog ulja pokazuju da je veća zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja postignuta dodatkom mješavine dva ekstrakta (ružmarina i zelenog čaja). Razlog tome je sinergističko djelovanje jednog antioksidansa na drugi što rezultira porastom stabilnosti ovog ulja prema oksidacijskom kvarenju (**Slika 18**).

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu dobivenih rezultata tijekom provođenja istraživanja u ovom diplomskom radu dolazimo do sljedećih zaključaka:

- 1) Na iskorištenje ulja tijekom prešanja jezgre lješnjaka ima utjecaj veličina otvora glave preše. Primjenom najmanjeg nastavka za izlaz pogače ($N=8\text{mm}$) proizvedena je najveća količina sirovog i hladno prešanog ulja te je i udio zaostalog ulja u pogači bio najmanji u odnosu na druge primjenjene veličine nastavka. Razlog navedenom je nastanak većeg procesnog tlaka koji utječe na iskorištenje ulja.
- 2) Ispitivanjem utjecaja brzine okretaja pužnice preše (frekvencije elektromotora) uz ostale konstantne parametre dolazimo do zaključka da ovaj parametar ima utjecaj na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Primjenom manje frekvencije (22 Hz) dolazi do proizvodnje veće količine lješnjakovog ulja što se postiže zbog dužeg zadržavanja materijala u preši. Kao rezultat dužeg zadržavanja materijala u preši manja je količina ulja zaostalog u pogači.
- 3) Temperatura grijača glave preše ima utjecaj na iskorištenje ulja. Povišenjem temperature glave preše tijekom prešanja raste iskorištenje ulja kao i temperatura sirovog ulja. U ovim ispitivanjima najveća količina ulja proizvedena je primjenom veće temperature ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$) u odnosu na $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 4) Najveće iskorištenje tijekom prešanja jezgre lješnjaka postignuto je primjenom sljedećih vrijednosti procesnih parametara: veličina otvora glave preše 8 mm, temperatura preše $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, frekvencija elektromotora 27 Hz.
- 5) Proizvedeno hladno prešano lješnjakovo ulje je dobre kvalitete, osnovni parametri kvalitete su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (41/12).
- 6) Hladno prešano lješnjakovo ulje ima visoku oksidacijsku stabilnost što zaključujemo na temelju toga da je vrijednost P_{br} počela rasti tek 7. sat tijekom primjenjivanja testa održivosti na $98\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 7) Test održivosti na $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ pokazao je da je najbolju oksidacijsku stabilnost imao uzorak s dodatkom mješavine 0,1 % ekstrakta ružmarina i 0,1 % ekstrakta zelenog čaja. Ekstrakt ružmarina i ekstrakt zelenog čaja imaju najbolje antioksidacijsko djelovanje (sinergistički učinak).

- 8) Dodatak mješavine 0,1 % ekstrakta kadulje i 0,1 % ekstrakta zelenog čaja također je pokazao izrazitu antioksidacijsku aktivnost.
- 9) Ekstrakt kadulje dodan u koncentraciji 0,2 % pokazao je slabiju antioksidacijsku aktivnost kao i ekstrakt ružmarina u navedenoj koncentraciji u odnosu na druge ispitivane prirodne antioksidanse.
- 10) Ekstrakt ružmarina u koncentraciji 0,2 % imao je znatno veće antioksidacijsko djelovanje nego ekstrakt kadulje u istoj koncentraciji.

7. LITERATURA

Alasalvar C, Amaral JS, Shahidi F: Functional lipid characteristics of Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Journal of Agricultural Food Chemistry* 54:10177-10183, 2006.

Alasalvar C, Plvan E., Topal B: Effects of roasting on oil and fatty composition of Turkish hazelnut varieties (*Corylusavellana* L.). *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 61(6):630-642, 2010.

Baishya P, Mandal M, Gogoi P, Maji TK: Natural Polymer-Based Nanocomposites: A Greener Approach for Future. In *Handbook of Composites from Renewable Materials*, Scrivener Publishing LLC Vol. 7:433-460, 2017.

Bokisch M: *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.

Dent M, Bursać Kovačević D, Bosiljkov T, Dragović-Uzelac V: Polyphenolic Composition of Antioxidant Capacity of Indigenous Wild Dalmatian Sage (*Salvia officinalis* L.). *Croatica Chemica Acta* 90 (3):451-459, 2017.

Dimić E, *Hladno ceđena ulja*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.

Dimić E, Turkulov J, *Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.

Glycerol. In *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 10. urednici Kirk RE, Othmer DF. University of Michigan, AnnArbor, 1967.

Inatani R, Nakatani N, Fuwa H, Antioxidative: Effect of the Constituents of Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and Derivatives. *Agricultural and Biological Chemistry* 47:3, 521-528, 2014.

Jokić S, Moslavac T, Aladić K, Bilić M, Ačkar Đ, Šubarić D: Hazelnut oil production using pressing and supercritical CO₂ extraction. *Hemijska Industrija* 70 (4):359-366, 2016.

Karleskind A: *Oils and fats Manual*, Volumen 1. Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996

- Madhavi DL: Food Antioxidants: Technological, Toxicological and Health Perspectives. *Food Science and Technology*, CRC Press, 1996.
- Mandić M: *Znanost o prehrani*, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2007.
- Matijašević BO, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti I deo*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o jestivim uljima i mastima. Narodne novine 41/12, 2012.
- Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti, Interna skripta*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.
- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Özcan Musa M, Arslan D: Antioxidant effect of essential oils of rosemary, clove and cinnamon on hazelnut and poppy oils. *Food Chemistry*, 129, 171-174, 2011.
- Patterson HBW: *Hydrogenation of fats and oils*. Science publishers LTD, RippleRoad, Barking, Essex, England, 1983.
- Pine SH.: *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
- Pokorny J, Yanishlieva N, Gordon M: *Antioxidants in food*. WoodhedPublishing, USA, 2001.
- Propisi tehničke komisije: CommissioneTechnika, Italy, 1988.
- Rac M: *Ulja i masti*, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, 1964.
- Rade D, Škevin D: Maslinovo ulje i zdravlje – važnost maslinovog ulja u prehrani. *Popularni stručni članci iz područja PBN-a*, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2014.
- Sadadinović J: *Organska tehnologija*, Ars grafika, Tuzla, 2008.
- Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti*. Nakladni zavod Znanje, Zagreb, 1972.
- Teh S. S., Birch J: Physicochemical and quality characteristics of cold-pressen hemp, flax and canola seed oils. *Journal of Food Composition and Analysis*, 30 (26-31), 2013.
- Vaughan JG: *The Structure and utilization of oil seeds*. Champanand Hall Ltd, London, 1977.

Wang ZX, Zhuge J, Fang H, Prior BA: Glycerol production by microbial fermentation; A review, *Biotechnology Advances*, 19, 201-223, 2001.

web 1: Anten: *Fatty Acids – The building blocks of lipids*, 2017.

(<https://www.firstclassmed.com/articles/2017/understanding-fatty-acids>) [10.6.2018.]

web 2: Wikimedia commons: *Oleic acid shorthand formula*, 2014.

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Oleic_acid_shorthand_formula.PNG)

[10.06.2018.]

web 3: Wikimedia commons: *Linoleic acid shorthand formula*, 2014.

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Linoleic_acid_shorthand_formula.PNG) [10.06.2018.]

Wetherilt H, Pala M: Compositions of hazelnuts and possible implications on health, paper in press.

Yılmaz E, Ögütcü M: Properties and Stability of Hazelnut Oil Oganonels with Beeswax and Monoglyceride. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 91:1007-1017, 2014.

Zlatanov MD, Antova GA: Lipid composition of nuts from almond, hazelnut and walnut. *Scientific Works HFFI-Plovdiv* Vol. XLII:1-5, 1998.